

519,937

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011572 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/64, 11/80, 11/08

市 宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内 Saga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009406 ✓

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

(74) 代理人: 阿形 明, 外(AGATA, Akira et al.); 〒105-0004 東京都 港区 新橋二丁目 1 2-5 池伝ビル 3 階 阿形特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-220493 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区 霞ヶ関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 守人 (AKIYAMA, Morito) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県 鳥栖市 宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内 Saga (JP). 徐 超男 (XU, Chao-Nan) [CN/JP]; 〒841-0052 佐賀県 鳥栖市 宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内 Saga (JP). 野中 一洋 (NONAKA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県 鳥栖

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MECHANOLUMINESCENCE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: メカノルミネッセンス材料及びその製造方法

(57) Abstract: A mechanoluminescence material comprising a matrix of composite metal oxide containing strontium and aluminum, represented by the general formula $\text{SrM}^1\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (wherein M^1 is an alkaline earth metal) or $\text{SrM}^2\text{Al}_3\text{O}_7$ (wherein M^2 is a rare earth metal), and further comprising, as luminescence centers, a metal selected from among rare earth metals and transition metals capable of emitting light when a carrier having been excited by mechanical energy returns to its ground state.

(57) 要約: 一般式 $\text{SrM}^1\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (M^1 はアルカリ土類金属) 又は $\text{SrM}^2\text{Al}_3\text{O}_7$ (M^2 は希土類金属) で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた金属を発光中心として含むメカノルミネッセンス材料を提供する。



WO 2004/011572 A1

明 細 書

メカノルミネッセンス材料及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、機械的な外力を加えることによって発光する新規なメカノルミネッセンス材料及びその製造方法に関するものである。

背景技術

10 従来、物質が外部からの刺激を与えられることによって、室温などの低温度で可視光や可視域付近の光を発光する現象は、いわゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は蛍光ランプなどの照明灯やC R T (Cathode Ray Tube) いわゆるブラウン管などのディスプレイとして使用されている。

15 この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線などの放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力などの刺激によって発光する材料については、あまり研究されていなかった。

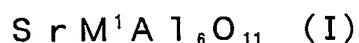
本発明者らは、先に非化学量論的量組成を有するアルミン酸塩からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻るときに発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン又は遷移金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料（日本特許公開第2001-49251号公報）及び Y_2SiO_5 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 、 $BaSi_2O_5$ を母体材料とした発光材料（日本特許公開
25 第2000-313878号公報）を提案した。これらの発光材料は、実用に供するには、まだその発光強度が十分ではない上に、使用できる母体材料の範囲が限定されているため、利用分野が制限されるのを免れなかった。

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、これまでのメカノルミネッセンス材料とは異なる母体材料を用いることにより、発光強度を高め、さらに利用分野の拡大をはかることを目的としてなされたものである。

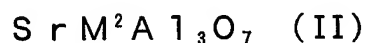
- 5 本発明者らは、従来のメカノルミネッセンス材料とは異なる母体材料を用いた新規なメカノルミネッセンス材料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料として用い、それに特定の金属イオンを発光中心としてドーピングさせると、新規なメカノルミネッセンス材料が得られ、しかもこ
10 の中には、非常に高い発光強度を示す材料があることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中の M^1 はストロンチウムを含むアルカリ土類金属である)

- 15 又は



(式中の M^2 は希土類金属である)

- で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底
20 状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた金属イオンを発光中心として含むことを特徴とするメカノルミネッセンス材料、及び前記一般式(I)又は(II)で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物に相当する割合の各成分金属の塩又は酸化物の粉末に、フラックスとともに機械的なエネルギーによって励
25 起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する特定の希土類金属又は遷移金属の塩又は酸化物を、金属原子換算で0.0001~20モル%になる割合で添加し、混合する工程と、得られた混合物を還元雰囲気中、400~1800℃において焼成し、発光中心をドーピングする工程を包含するメカノ

ルミネッセンス材料の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明実施例 1 のメカノルミネッセンス材料の 1 例について
5 機械的作用力を印加した際の発光強度を経過時間の関数として示すグラフである。

図 2 は、本発明実施例 1 のメカノルミネッセンス材料の 1 例について
の、印加した荷重と発光強度との関係を示すグラフである。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のメカノルミネッセンス材料において、母体材料を構成するストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物は、前記一般式(I)又は(II)で表わされる組成を有する。一般式(I)中のM¹のアルカリ
15 土類金属としては、Ba、Ca、Sr又はMgが好ましい。

また、一般式(II)中のM²で示される希土類金属の例としては、La、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを挙げることができるが、特にLa及びYが好ましい。これら一般式(I)及び(II)におけるM¹及びM²は1種類でもよいし、2種以上の組合せでも
20 よい。

一般式(I)で表わされる複合金属酸化物の中では、Sr₂Al₆O₁₁、SrMgAl₆O₁₁、SrCaAl₆O₁₁及びSrBaAl₆O₁₁が、また一般式(II)で表わされる複合金属酸化物の中では、SrLaAl₃O₇、SrCeAl₃O₇、SrPrAl₃O₇、SrNdAl₃O₇、SrSmAl₃O₇、SrGdAl₃O₇及びSrYAl₃O₇が、効率よく高い発光強度を得ること
25 ができるので好ましい。一般式(II)で表わされる上記複合金属酸化物のうち、SrLaAl₃O₇及びSrYAl₃O₇が特に好ましい。

次に、これらの母体材料に発光中心としてドーピングさせる特定の希土類金属又は遷移金属イオンとしては、機械的エネルギーによって励起され

たキャリアが基底状態に戻る際に発光する金属イオンであればよく、特に制限はない。

このような希土類金属としては、例えば、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、(Pm)、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを、希土類金属以外
5 の遷移金属としては、例えばTi、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wなどをそれぞれ挙げる事ができる。

これらの金属は、単独で発光中心とすることもできるし、また2種以上組み合わせて発光中心とすることもできる。

母体材料の結晶構造によって最適な発光中心金属は異なる。例えば母
10 体材料が $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$ 又は SrYAl_3O_7 の場合にはEuが、 $\text{SrCaAl}_6\text{O}_{11}$ の場合にはCeが最も好ましい。

この発光中心となる希土類金属又は遷移金属は、母体材料中に金属原子換算で0.0001～20モル%になる割合で含有させることが必要である。この量が0.0001モル%未満では、発光強度の向上が不十分であるし、
15 また20モル%よりも多くなると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下する。好ましい含有割合は0.1～5.0モル%の範囲である。

本発明のメカノルミネッセンス材料は、例えば前記一般式(I)又は(II)で表わされる複合金属酸化物を形成しうる各成分金属の塩又は酸化物の粉末をそれぞれの一般式の組成に対応する割合で混合し、ホウ酸のようなフラックス5～20質量%とともに、希土類金属又は遷移金属の塩
20 又は酸化物を金属元素換算0.0001～20モル%、好ましくは0.1～5.0モル%の割合で加え、混合したのち、還元雰囲気中、400～1800℃、好ましくは800～1500℃の温度で焼成し、発光中心をドーピングすることによって製造することができる。この際の還元雰囲気としては、水素ガス又は
25 水素ガスと不活性ガス、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンとの混合ガス雰囲気が用いられる。焼成時間は通常1～10時間の範囲である。

この際用いる複合金属酸化物を形成しうる各成分金属の塩又は酸化物としては、例えばSr、Ca、Ba、Mg、La、Yなどの炭酸塩、硝酸塩、塩化

物、酢酸塩などや、これらの金属又はAlの酸化物を挙げることができる。発光中心となる希土類金属や遷移金属の塩としては、例えば硝酸塩や塩化物を挙げることができる。

5 このようにして得られた本発明のメカノルミネセンス材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が大きいほど高くなる傾向がある。したがって、発光強度を測定することによって、発光材料に加えられている機械的な作用力を求めることができ、これによって、材料に負荷された応力を無接触で検知できる。

10 本発明のメカノルミネセンス材料は、それを含有する塗膜を基材の表面に設けることにより、積層材料とすることができる。

この基材については特に限定されないが、その材質として、例えば石英、シリコン、グラファイト、プラスチック、金属、セメントなどが挙げられる。

15 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

20 SrCO_3 と MgCO_3 と Al_2O_3 とをそれぞれ平均粒径約 $10\mu\text{m}$ の粉末状で母体材料の $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$ に相当する割合で混合し、さらにフラックスとしてのホウ酸粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）20モル%と発光中心となる Eu_2O_3 粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）0.5モル%（金属元素換算）を加えてよく混合し、得られた混合物を、水素5体積%を含有するアルゴン雰囲気中、 1300°C において4時間焼成することによりメカノルミネセンス材料を製造した。

25 次に、このメカノルミネセンス材料をエポキシ樹脂をバインダーとしてペレット化し、試料を調製した。

この試料について、万力を用いて150Nの機械的作用を印加し、その際の発光強度の経時的変化をグラフとして図1に示す。この試料は、肉眼

でも明確に確認できるほどの強い緑色光を発した。この時の最大発光強度 (cps) を表 1 に示す。

次に、この試料について印加する荷重を変えて発光状態を観察し、その応力依存性を調べた。この結果をグラフとして図 2 に示す。

- 5 この図から分るように、発光強度は応力に依存し、荷重の増加とともに増大した。このことから、発光強度を測定することにより、印加された応力の大きさを評価しうることが分る。

比較例

- 10 実施例 1 において Eu_2O_3 粉末を加えずに、他は全く同じ条件でメカノルミネッセンス材料を製造し、実施例 1 と同様にして最大発光強度を測定した。その結果を表 1 に示す。

実施例 2 ～ 4

- 15 実施例 1 と同様にして、表 1 に示す母体材料を用い、Eu を中心としてメカノルミネッセンス材料を製造した。その最大発光強度を測定し、その結果を表 1 に示す。

表 1

20

	母体材料	発光中心	発光強度 (cps)
実施例 1	$\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$	Eu	24990
実施例 2	$\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$	Eu	9787
実施例 3	$\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$	Eu	28694
実施例 4	SrYAl_3O_7	Eu	4611
比較例	$\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$	なし	91

この表から分るように、発光中心金属をドーピングすることにより発光強

度は著しく増大する。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧縮力などの機械的な
- 5 外力によって効果的に発光する新規なメカノルミネセンス材料を得ることができる。上記機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により、直接光に変換することができるため、全く新しい発光素子としての利用の可能性など、広い応用が期待できる。

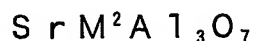
請 求 の 範 囲

1. 一般式



5 (式中のM¹はアルカリ土類金属である)

又は



(式中のM²は希土類金属である)

10 で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属を発光中心として含むことを特徴とするメカノルミネッセンス材料。

15 2. ストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物がSr₂Al₆O₁₁、SrCaAl₆O₁₁、SrBaAl₆O₁₁又はSrMgAl₆O₁₁である請求項1記載のメカノルミネッセンス材料。

3. ストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物がSrLaAl₃O₇又はSrYAl₃O₇である請求項1記載のメカノルミネッセンス材料。

20

4. 一般式



(式中のM¹はアルカリ土類金属である)

又は



(式中のM²は希土類金属である)

で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物に相当する割合の各成分金属の塩又は酸化物の粉末に、機械的なエネルギー

によって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた金属の塩又は酸化物を、金属原子換算で0.0001～20モル％になる割合で添加し、混合したのち、還元雰囲気中、400～1800℃において焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とする

5 メカノルミネッセンス材料の製造方法。

1/1

図 1

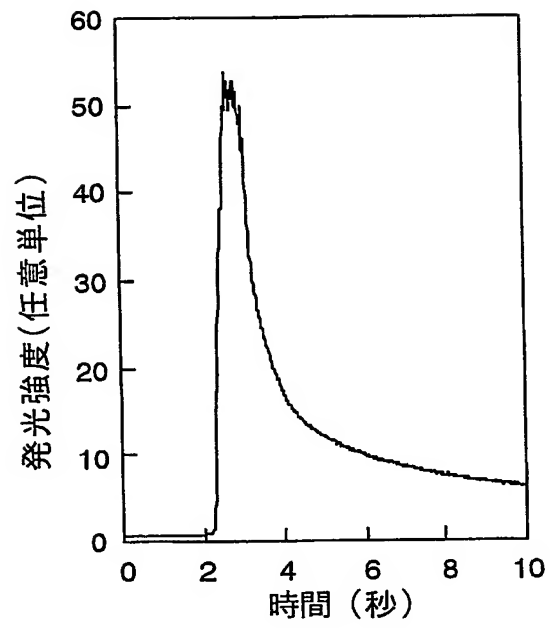
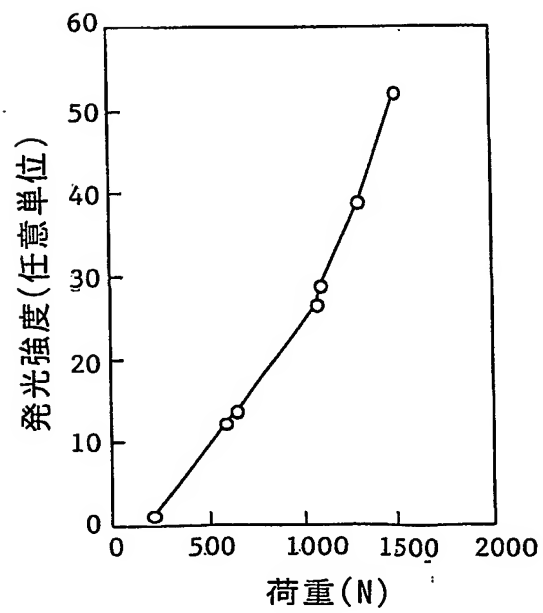


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/64, C09K11/80, C09K11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09/K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6159394 A (Agency of Industrial Science and Technology), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims & JP 2000-63824 A	1-4
A	US 6280655 B1 (Agency of Industrial Science and Technology), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims & JP 2001-49251 A	1-4
A	JP 2002-194349 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2003 (02.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-46582 A (Hitachi, Ltd.), 03 July, 1973 (03.07.73), Claims; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/64, C09K11/80, C09K11/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6159394 A(Agency of Industrial Science and Technology) 2000. 12. 12 特許請求の範囲 & JP 2000-63824 A	1-4
A	US 6280655 B1(Agency of Industrial Science and Technology) 2001. 08. 28 特許請求の範囲 & JP 2001-49251 A	1-4
A	JP 2002-194349 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2002. 07. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 48-46582 A(株式会社日立製作所)1973.07.03 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4